

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-321228

(43)公開日 平成10年(1998)12月4日

(51)Int.Cl.⁹H 01 M 4/58
4/02
4/04
10/40

識別記号

F I

H 01 M 4/58
4/02
4/04
10/40C
A
Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 FD (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平9-143268

(71)出願人 000004226

日本電信電話株式会社
東京都新宿区西新宿三丁目19番2号

(22)出願日 平成9年(1997)5月16日

(72)発明者 荒井 功
東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本
電信電話株式会社内(72)発明者 横井 康司
東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本
電信電話株式会社内(72)発明者 山木 勉一
東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本
電信電話株式会社内

(74)代理人 弁理士 雨宮 正季

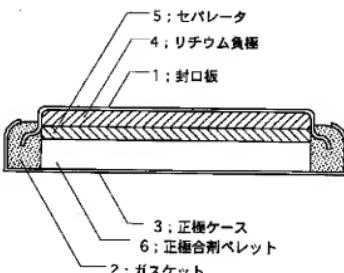
(54)【発明の名称】 リチウム電池用正極活性物質とその製造方法、及びそれを用いるリチウム電池

(57)【要約】

【課題】放電容量が大きく安全性に優れたりチウム電池用正極活性物質とその製造方法、及びそれを用いるリチウム電池を提供する。

【解決手段】組成式 $L_iNi_xM_2O_2$ で与えられる複酸化物であって、その層構造中の遷移金属主体層におけるリチウム占有率が0.5%以上である正極活性物質6とその製造方法およびこれを使用した電池により達成する。

【効果】放電容量が大きくまた安全性に優れたりチウム電池を実現することができ、携帯用の種々の電子機器の電源を始め、様々な分野に利用できるという利点を有する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】組成式 $L_i N_i M_x O_2$ ($0 \leq x \leq 1$, $1, 0 \leq Y \leq 0, 5, 1, 8 \leq Z \leq 2$, M はニッケル以外の遷移金属あるいは I VB族、 V B族、 V I B族、 V I I B族に属する元素から選ばれる1種類以上の元素)で与えられる複酸化物であって、その層構造中の遷移金属主体層におけるリチウム占有率が0、5%以上であることを特徴とするリチウム電池用正極活物質。

【請求項2】前記元素Mが珪素、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、ゲルマニウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、ルテニウム、バラジウム、錫、チル、ハフニウム、タングステン、イリジウム、白金、鉛であることと特徴とする請求項1記載のリチウム電池用正極活物質。

【請求項3】原子比で $L_i / (N_i + M) > 1$ となるようにリチウム化合物とニッケル化合物と元素Mの化合物を混合してその混合物を熱処理した後に $L_i N_i M_x O_2$ 以外のリチウム化合物を除去することにより、請求項1請求項2記載の $L_i N_i M_x O_2$ を製造することと特徴とするリチウム電池用正極活物質の製造方法。

【請求項4】請求項1、2記載のリチウム電池用正極活物質を含む正極を有しリチウム金属またはリチウム化合物を含む負極を有しリチウムイオンが前記正極および前記負極と電気化学反応をするための移動を行ひ得る物質を電解質物質として有することと特徴とするリチウム電池。

【請求項5】前記リチウム電池用正極活物質が請求項3に記載のリチウム電池用正極活物質の製造方法により製造されたものであることを特徴とする請求項4記載のリチウム電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はリチウム電池用正極活物質とその製造方法、及びそれを用いるリチウム電池、さらに関連技術には、放電容量が大きくまた安全性に優れたリチウム電池を提供する技術に関するものである。

【0002】

【従来の技術及び問題点】リチウムなどのアルカリ金属及びその化合物を負極活物質とする非水電解液電池は、負極金属イオンの正極活物質へのインサーションもしくはインターラーチング反応によって、その大放電容量と充放電可逆性を両立させている。従来からこれらの正極活物質には、二硫化チタンなどの硫化物が提案されているが、これらは電圧が2V程度と低く、放電エネルギーが小さいという欠点があった。この問題を解決するために、4V級の電圧を示す正極活物質 $L_i N_i M_x O_2$ ($0 \leq x \leq 1, 1, 0 \leq Y \leq 0, 5, 1, 8 \leq Z \leq 2, M$ はニッケル以外の元素)が開発されている。これにより大容量を実現することができるが、同時にリチウム脱離によって高い酸化状態の化合物を電池内に

収容することになり、電池全体の安全性に問題が生じる場合があるという問題点があった。即ち、特に満充電時など電圧が高い状態で、環境温度が高くなかった場合や電池が内部短絡を起こしたような場合に、電池が発熱したり、極端な場合には発煙や発火が見られると言う安全性上の問題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のような現状の課題を解決し、放電容量が大きく安全性に優れたリチウム電池用正極活物質とその製造方法、及びそれを用いるリチウム電池を提供することにある。

【0004】

【問題点を解決するための手段】かかる目的を達成するために本発明によるリチウム電池用正極活物質は、組成式 $L_i N_i M_x O_2$ ($0 \leq x \leq 1, 1, 0 \leq Y \leq 0, 5, 1, 8 \leq Z \leq 2, M$ はニッケル以外の遷移金属あるいは I VB族、 V B族、 V I B族、 V I I B族に属する元素から選ばれる1種類以上の元素)で与えられる複酸化物であって、その層構造中の遷移金属主体層におけるリチウム占有率が0、5%以上であることを特徴としており、特に前記元素Mが珪素、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、ゲルマニウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、ルテニウム、バラジウム、錫、チル、ハフニウム、タングステン、イリジウム、白金、鉛であることを特徴としている。

【0005】また原子比で $L_i / (N_i + M) > 1$ となるようにリチウム化合物とニッケル化合物と元素Mの化合物を混合してその混合物を熱処理した後に $L_i N_i M_x O_2$ を除することにより前記リチウム電池用正極活物質を製造することと特徴としている。

【0006】また本発明のリチウム電池は、前記リチウム電池用正極活物質、特に前記リチウム電池用正極活物質の製造方法により製造された前記リチウム電池用正極活物質を含む正極を有しリチウム金属またはリチウム化合物を含む負極を有しリチウムイオンが前記正極および前記負極と電気化学反応をするための移動を行ひ得る物質を電解質物質として有することと特徴としている。

【0007】本発明をさらに詳しく説明する。発明者は、放電容量が大きく安全性に優れたリチウム電池用正極活物質とその製造方法、及びそれを用いるリチウム電池を観察探査した結果、前記のリチウム電池用正極活物質とその製造方法、及びそれを用いるリチウム電池により、従来よりも放電容量が大きく安全性に優れたリチウム電池用正極活物質とリチウム電池を製造、実現できることを確かめ、その認識の下に本発明を完成した。

【0008】本発明のリチウム電池用正極活物質の製造方法によって、従来の正極活物質の製造方法に比べて放電容量が大きい電池を構成できる理由は、現在のところ完全に明らかではないが、例えば以下のようなものが考

えられる。すなわち、組成式 $L_i N_{1-x} M_x O_2$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 0.5$, $1, 2, 2, M$ はニッケル以外の遷移金属あるいは I VB族、VIIIB族、VI IB族、VII IB族に属する元素から選ばれる 1種類以上の元素) で与えられる複酸化物において、その層構造中の遷移金属主体層におけるリチウム占有率が 0.5%未満である場合は、特に満充電時など電圧が高い状態で、環境温度が高くなつた場合や電池が内部短絡を起こしたような場合に、層構造中のニッケル、元素Mとリチウムが自由混合を起こし、ニッケル、元素Mとリチウムがランダムに配列した岩塩構造に変化するため、電池が発熱したり、極端な場合には発煙や発火が見られるが、0.5%以上である場合は、層構造中のニッケル、元素Mとリチウムが自由混合にくくなり、元素Mとリチウムがランダムに配列した岩塩構造への変化が抑制されるためと考えられる。

【0009】遷移金属主体層におけるリチウム占有率は 0.5%以上であればよく、特に上限はないが、高すぎると容量特性が低下する場合もあるので、好ましくは 4.0%以下である。ニッケルの一部を、ニッケル以外の遷移金属あるいは I VB族、VIIIB族、VI IB族、VII IB族に属する元素Mで置換することは必ずしも必要ではないが、これにより遷移金属主体層におけるリチウム占有率を容易に 0.5%以上にすることができる。これはしばしばこれらの元素Mはリチウムと酸素を含む化合物、例えば $L_i P_x M_y O_z$ (P, Q は正数) のような化合物を作り、 $L_i N_{1-y} O_2$ と固溶して、遷移金属主体層におけるリチウム占有率を高くすることができるためと考えられる。

【0010】また特に前記元素Mが珪素、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、ゲルマニウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、ルテニウム、パラジウム、錫、テルル、ハフニウム、タングステン、イリジウム、白金、鉛である場合、これらは 4 個のカチオンになつて $L_i N_{1-y} O_2$ と固溶しやすく、遷移金属主体層におけるリチウム占有率を高めたり安定させたりすることができる。特に比較的資源豊富である珪素、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、ゲルマニウム、ジルコニウム、モリブデン、錫、タングステン、鉛が好ましい。

【0011】また安定なりチウムとの固溶体 $L_i MO_3$ が知られているという観点から、珪素、チタン、マンガン、鉄、ゲルマニウム、ジルコニウム、モリブデン、ルテニウム、パラジウム、錫、テルル、ハフニウム、イリジウム、白金、鉛が好ましく、資源性を併せて考えると、チタン、マンガン、鉄、ジルコニウム、モリブデン、珪素、ゲルマニウム、錫、鉛が特に好ましい。一方、これら元素Mの含有量が高いと、容量特性が低下するので、元素Mの置換量に相当する $Y = 0 \leq Y \leq 0.5$ を満たす必要があり、好ましくは $0 \leq Y \leq 0.3$ であ

る。0.5 < Y である場合は、充放電容量が少なくなるという問題点が生じる。

【0012】また原子比で $L_i / (N_i + M) > 1$ となるようにリチウム化合物とニッケル化合物と元素Mの化合物を混合してその混合物を熱処理した後に $L_i N_{1-y} M_y O_2$ 以外のリチウム化合物を除去して前記リチウム電池用正極活性物質を製造することにより、過剰のリチウムを反応系に入れて、遷移金属主体層におけるリチウム占有率を高めたり面倒たりすることができる。 $L_i / (N_i + M) > 4$ で得られる効果は $L_i / (N_i + M) = 1$ と同様であり、 $L_i / (N_i + M) > 4$ の場合は $L_i N_{1-y} M_y O_2$ 以外のリチウム化合物の量が増えるだけであるため、経済的な観点から $1 < L_i / (N_i + M) \leq 4$ である。また $L_i / (N_i + M) \leq 1$ である場合には、遷移金属主体層におけるリチウム占有率が 0.5%未満になることが多く、また容量特性が低くなることが多いので、 $1 < L_i / (N_i + M) \geq 1$ が好ましい。

【0013】原子比で $L_i / (N_i + M) > 1$ となるようにリチウム化合物とニッケル化合物と元素Mの化合物を混合してその混合物を熱処理するにあたっては、焼成温度を 500°C から 1000°C、好ましくは 650°C から 850°C として焼成する。雰囲気としては、大気中ないし酸素中が好ましく、経済的な観点からは大気中の方がより望ましい。焼成時間については、短いと $L_i N_{1-y} M_y O_2$ の合成が不完全になり、また長いと酸素の脱離などが起こり得るので最適時間が存在する。仕込み量にも大きく依存するが、1 時間以上 100 時間以内とすることが望ましい。

【0014】焼成が終了した段階では、試料に $L_i N_{1-y} M_y O_2$ 以外のリチウム化合物が混入している場合が多い。これは出発質にもよるが、多くが酸化リチウム、水酸化リチウムないし炭酸リチウムのように、未反応のリチウムが雰囲気と反応して生じたものである。これらは電池反応には寄与しないばかりか、電解液に溶解して電池特性に悪影響を及ぼすこともあるので、これらを除去することが望ましい。

【0015】除去の方法としては、化合物の分離・精製に用いられる既知の方法をとることができるが、 $L_i N_{1-y} M_y O_2$ に及ぼす影響を少なくする必要がある。このような方法として、溶解度の違いを利用して洗浄方法があげられる。即ちここで生成する未反応リチウム化合物の多くは、 $L_i N_{1-y} M_y O_2$ に比べて溶媒への溶解度が高いことを利用して、試料全体を溶媒に分散させ、搅拌して未反応リチウム化合物を溶解させ、誰遇などの方法により、 $L_i N_{1-y} M_y O_2$ のみを固体として取り出すことができる。溶媒としては、未反応リチウム化合物の溶解度が高く、 $L_i N_{1-y} M_y O_2$ の溶解度が低い物が望ましく、水、アルコールを始めとする有機溶媒、酸、アルカリなどがあげられる。特に経済的な観点

から水が望ましい。

【0016】本製造方法によって得られた正極活物質を用いて電池正極を形成するには、前記複数化物粉末とポリテトラフルオロエチレンのごとき結合剤粉末との混合物をステンレス等の支持体上に圧着成形する、或いは、かかる混合物粉末に導電性を付与するためアセチレンブラックのような導電性粉末を混合し、これにさらにポリテトラフルオロエチレンのよう結合剤粉末を所要に応じて加え、この混合物を金属容器にいれる。あるいはステンレスなどの支持体に圧着成形する、あるいは有機溶剤の浴槽中に分散してスラリー状にして金属基板上に塗布する、等の手段によって形成される。

【0017】本製造方法によって得られた正極活物質を用いる電池では、負極活物質としてリチウムを用いる場合は、一般的リチウム電池のそれと同様にシート上にして、またそのシートをニッケル、ステンレス等の導電網に圧着して負極として形成される。また負極活物質としては、リチウム以外にリチウム・アルミニウム合金等のリチウム合金を用いることができる。さらに炭素など、いわゆるロッキングチャード電池（リチウムイオン電池）用の負極を用いることもでき、充電反応により正極から供給されるリチウムイオンを電気化学的に挿入し、炭素-リチウム負極などとすることもできる。また充放電を繰り返し行うことで二次電池として用いることもできる。

【0018】本製造方法によって得られた正極活物質を用いる電池では、電解液として、例えばジメトキシエタン、ジエトキシン、2-メチルテトラヒドロフラン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、メタルホルムート、ジメチルホキシド、アセトニトリル、ブチロラクトン、ジメチルホルムアミド、ジメチカルカーボネート、ジエカルカーボネート、スルホラン、エチルメチカルカーボネート等の有機浴槽に、 $L_i A_s F_i$ 、 $L_i BF_4$ 、 $L_i PF_6$ 、 $L_i AC_1$ 、 $L_i ClO_4$ 等のルイス酸を溶解した非水電解質浴槽、或いは固体電解質等が使用できる。

【0019】さらにセバレータ、電池ケース等の構造材料等の他の要素についても従来公知の各種材料が使用でき、特に制限はない。

【0020】

【実施例】以下実施例によって本発明のリチウム電池用正極活物質の製造方法をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらによりなんら制限されるものではない。なお、実施例において電池の作成及び測定はアルゴン雰囲気下のドライボックス内で行った。

【0021】

【実施例1】図1は本発明によるリチウム電池用正極活物質の製造方法によって得られた正極活物質を用いる電池の一具体例であるコイン型電池の断面図であり、図中1は封口板、2はガスケット、3は正極ケース、4は負

極、5はセバレータ、6は正極合剤ペレットを示す。

【0022】正極活物質は、次のようにして製造した試料aを用いた。まず水酸化リチウム-水和物2モルと硝酸ニッケル六水和物0.9モルと硝酸マンガン六水和物0.1モル（原子比で $L_i : Ni : Mn = 20 : 9 : 1$ 、 $L_i / (Ni + Mn) = 2$ ）を混合し、大気中で70.0°Cで10時間熱処理することにより、 $L_i Ni_{0.9} Mn_{0.1} O_2$ とそれ以外のリチウム化合物との混合物を得た。次にこの混合物に25°C、1リットルの水を加えて混合物を洗浄し、 $L_i Ni_{0.9} Mn_{0.1} O_2$ 以外のリチウム化合物を水溶液中に溶かし、離過によって除去することにより、 $L_i Ni_{0.9} Mn_{0.1} O_2$ を得た。X線回折により、 $L_i Ni_{0.9} Mn_{0.1} O_2$ は層構造を持ち、遷移金属主体層におけるリチウム占有率が1.0%であることが判明した。この試料をaとする。

【0023】この正極活物質試料aを真空乾燥した後、粉碎して粉末とし、導電剤（アセチレンブラック）、結合剤（ポリテトラフルオロエチレン）と共に混合の上、ロール成形し、正極合剤ペレット6（厚さ0.5mm、直径1.5mm）とした。

【0024】次にステンレス製の封口板1上に金属リチウムの負極4を加压配置したものをポリプロピレン製ガスケット2の凹部に挿入し、負極4の上にポリプロピレン製で微孔性のセバレータ5、正極合剤ペレット6をこの順序に配置し、電解液としてエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの等容積混合浴槽に $L_i PF_6$ を溶解させた1規定浴槽を適量注入して含浸させた後に、ステンレス製の正極ケース3を被せてかしめることにより、厚さ2mm、直径23mmのコイン型電池を作製した。

【0025】このようにして作製した試料aを正極活物質とする電池を、0.5mA/cm²の電流密度で4.3Vまで充電し、その後3.0Vまで放電させた際の放電容量を表に示す。放電容量が大きく、高エネルギー密度電池として利用できる利点を有している。

【0026】またこの電池を0.1mA/cm²の電流密度で、4.3Vまで充電し、そのまままで電池を解体し、正極活物質を含む正極合剤ペレットを取り出し、300度まで加熱した際の吸熱熱を観察したところ、発熱ではなく、吸熱のみが認められた。従って電池が満充電の際にも発熱を起こすことなく、安全性の高い電池を実現できることが明らかである。

【0027】

【実施例2】実施例2では、以下のような製造方法により得た正極活物質の試料bを用いる他は、実施例1と同じにしてリチウム電池を作製した。まず水酸化リチウム-水和物2モルと硝酸ニッケル六水和物0.8モルと硝酸マンガン六水和物0.2モル（原子比で $L_i : Ni : Mn = 10 : 4 : 1$ 、 $L_i / (Ni + Mn) = 2$ ）を混合し、大気中で70.0°Cで10時間熱処理することによ

り、 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ とそれ以外のリチウム化合物との混合物を得た。次にこの混合物に25°C、1リットルの水を加えて混合物を洗浄し、 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 以外のリチウム化合物を水溶液中に溶かし、滤波によって除去することにより、 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ を得た。X線回折により、 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ は層構造を持ち、遷移金属主体層におけるリチウム占有率が6.2%であることが判明した。この試料をbとする。

【0028】このようにして作製した試料bを正極活性物質とする電池を、0.5mA/cm²の電流密度で4.3Vまで充電し、その後3.0Vまで放電させた際の放電容量を表に示す。放電容量が大きく、高エネルギー密度電池として利用できる利点を有している。

【0029】またこの電池を0.1mA/cm²の電流密度で、4.3Vまで充電し、そのまま電池を解体し、正極活性物質を含む正極合剤ペレットを取り出し、これを300度まで加熱した際の吸発熱を観察したこと、発熱はなく、吸熱のみが認められた。従って電池が満充電の際にも発熱を起こすことではなく、安全性の高い電池を実現できることが明らかである。

【0030】

【実施例3】実施例3では、以下のような製造方法により得た正極活性物質の試料cを用いる他は、実施例1と同様にしてリチウム電池を作製した。まず水酸化リチウム一水和物2モルと硝酸ニッケル六水和物0.9モルと硝酸マンガン六水和物0.1モル（原子比でLi:Ni:Ti=10:9:1、Li/(Ni+Mn)=1）を混合し、大気中で700°Cで10時間熱処理することにより、 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ とそれ以外のリチウム化合物との混合物を得た。次にこの混合物に25°C、1リットルの水を加えて混合物を洗浄し、 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ 以外のリチウム化合物を水溶液中に溶かし、滤波によって除去することにより、 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ を得た。X線回折により、 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ は層構造を持ち、遷移金属主体層におけるリチウム占有率が0.5%であることが判明した。この試料をdとする。

【0031】このようにして作製した試料dを正極活性物質とする電池を、0.5mA/cm²の電流密度で4.3Vまで充電し、その後3.0Vまで放電させた際の放電容量を表に示す。放電容量が大きく、高エネルギー密度電池として利用できる利点を有している。

【0032】またこの電池を0.1mA/cm²の電流密度で、4.3Vまで充電し、そのまま電池を解体し、正極活性物質を含む正極合剤ペレットを取り出し、これを300度まで加熱した際の吸発熱を観察したこと、発熱はなく、吸熱のみが認められた。従って電池が満充電の際にも発熱を起こすことではなく、安全性の高い電池を実現できることが明らかである。

【0033】

【実施例4】実施例3では、以下のような製造方法によ

り得た正極活性物質の試料dを用いる他は、実施例1と同様にしてリチウム電池を作製した。まず水酸化リチウム一水和物1モルと硝酸ニッケル六水和物0.9モルと硝酸マンガン六水和物0.1モル（原子比でLi:Ni:Ti=10:9:1、Li/(Ni+Mn)=1）を混合し、大気中で700°Cで10時間熱処理することにより、 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ とそれ以外のリチウム化合物との混合物を得た。次にこの混合物に25°C、1リットルの水を加えて混合物を洗浄し、 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 以外のリチウム化合物を水溶液中に溶かし、滤波によって除去することにより、 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ を得た。X線回折により、 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ は層構造を持ち、遷移金属主体層におけるリチウム占有率が0.5%であることが判明した。この試料をdとする。

【0034】このようにして作製した試料dを正極活性物質とする電池を、0.5mA/cm²の電流密度で4.3Vまで充電し、その後3.0Vまで放電させた際の放電容量を表に示す。放電容量が大きく、高エネルギー密度電池として利用できる利点を有しているが、実施例1～3の電池に比べるとやや放電容量が小さいことが分かった。

【0035】またこの電池を0.1mA/cm²の電流密度で、4.3Vまで充電し、そのまま電池を解体し、正極活性物質を含む正極合剤ペレットを取り出し、これを300度まで加熱した際の吸発熱を観察したこと、発熱はなく、吸熱のみが認められた。従って電池が満充電の際にも発熱を起こすことではなく、安全性の高い電池を実現できることが明らかである。

【0036】実施例1～5では、具体的なX、Y、Mを有する組成式 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ (0≤X≤1、1.0≤Y≤0.5、1.0≤Z≤2、2、Mはニッケル以外の遷移金属あるいはVⅢ族、VⅤ族、VⅥ族、VⅧ族に属する元素から選ばれる1種類以上の元素)で与えられる複酸化物であるリチウム電池用正極活性物質との製造方法、及びそれを用いる電池の具体例について示したが、組成式 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ (0≤X≤1、1.0≤Y≤0.5、1.0≤Z≤2、2、Mは遷移金属、VⅢ族、VⅤ族、VⅥ族、VⅧ族に属する元素)で与えられる複酸化物であるリチウム電池用正極活性物質との製造方法、及びそれを用いる電池の場合であっても、その層構造中の遷移金属主体層におけるリチウム占有率が0.5%以上であることを特徴としており、特に前記元素Mが珪素、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、ゲルマニウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、ルテニウム、パラジウム、錫、テルル、ハニウム、タングステン、シリジウム、白金、鉛であり、また特に原子比でLi/(Ni+M)>1となるようにリチウム化合物とニッケル化合物と元素Mの化合物を混合してその混合物を熱処理した後に $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ 以外のリチウム化合物を除去することにより

前記リチウム電池用正極活物質を製造することを特徴とする場合は、同様の効果を生じることはいうまでもない。

【0037】

【比較例1】比較例1では、以下のような製造方法により得た正極活物質の試料eを用いる他は、実施例1と同様にしてリチウム電池を作製した。まず水酸化リチウム一水和物2モルと硝酸ニッケル六水和物0.9モルと硝酸コバルト六水和物0.1モル(原子比でLi:Ni:Co=2:0.9:0.1、Li/(Ni+Co)=2)を混合し、大気中で700°Cで10時間熱処理することにより、Li₁Ni_{0.9}Co_{0.1}O₂とそれ以外のリチウム化合物との混合物を得た。次にこの混合物を25°C、1リットルの水を加えて混合物を洗浄し、Li₁Ni_{0.9}Co_{0.1}O₂以外のリチウム化合物を水溶液中に溶かし、漸進によって除去することにより、Li₁Ni_{0.9}Co_{0.1}O₂を得た。X線回折により、Li₁Ni_{0.9}Co_{0.1}O₂は層構造を持ち、遷移金属主体層におけるリチウム占有率が0.0%であることが判明した。この試料をeとする。

【0038】このようにして作製した試料eを正極活物質とする電池を、0.5mA/cm²の電流密度で4.3Vまで充電し、その後3.0Vまで放電させた際の放電容量を表に示す。

【0039】またこの電池を0.1mA/cm²の電流密度で、4.3Vまで充電し、そのまま電池を解体し、正極活物質を含む正極合剤ペレットを取り出し、これを300度まで加熱した際の吸発熱を観察したところ、強い発熱が認められた。従って満充電の際に電池が発熱を起こす可能性が高く、電池の安全性が低いことが分かった。この電池と比較すると、本発明の実施例で製造した正極活物質を有する電池は、安全性が高いことが分かる。

【0040】

【比較例2】比較例2では、以下のような製造方法により得た正極活物質の試料fを用いる他は、実施例1と同様にしてリチウム電池を作製した。まず水酸化リチウム一水和物2モルと硝酸ニッケル六水和物0.9モルと硝酸コバルト六水和物0.1モル(原子比でLi:Ni:Co=2:0.9:0.1、Li/(Ni+Co)=2)を混合し、大気中で700°Cで10時間熱処理することにより、Li₁Ni_{0.9}Co_{0.1}O₂とそれ以外のリチウム化合物との混合物を得た。次にこの混合物に25°C、1リットルの水を加えて混合物を洗浄し、Li₁Ni_{0.9}Co_{0.1}O₂以外のリチウム化合物を水溶液中に溶かし、漸進によって除去することにより、Li₁Ni_{0.9}Co_{0.1}O₂を得た。X線回折により、Li₁Ni_{0.9}Co_{0.1}O₂は層構造を持ち、遷移金属主体層におけるリチウム占有率が0.0%であることが判明した。この試料をfとする。

【0041】このようにして作製した試料fを正極活物質とする電池を、0.5mA/cm²の電流密度で4.3Vまで充電し、その後3.0Vまで放電させた際の放電容量を表に示す。

【0042】またこの電池を0.1mA/cm²の電流密度で、4.3Vまで充電し、そのまま電池を解体し、正極活物質を含む正極合剤ペレットを取り出し、これを300度まで加熱した際の吸発熱を観察したところ、強い発熱が認められた。従って満充電の際に電池が発熱を起こす可能性が高く、電池の安全性が低いことが分かった。この電池と比較すると、本発明の実施例で製造した正極活物質を有する電池は、安全性が高いことが分かる。

【0043】

表

	試料	組成	遷移金属 主体層の リチウム 占有率 (%)	第1回目 の放電容 量 (mAh/g)	吸発熱
実施例1	a	$\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	1.0	200	吸熱
実施例2	b	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$	6.2	180	吸熱
実施例3	c	$\text{LiNi}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$	3.9	190	吸熱
実施例4	d	$\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	0.5	160	吸熱
比較例1	e	LiNiO_2	0.0	210	発熱
比較例2	f	$\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$	0.0	200	発熱

【0044】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、放電容量が大きくまた安全性に優れたりチウム電池を実現することができ、携帯用の種々の電子機器の電源を始め、様々な分野に利用できるという利点を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例におけるコイン型電池の構成例を示す断面図。

【符号の説明】

1	封口板
2	ガスケット
3	正極ケース
4	負極
5	セパレーター
6	正極合剤ペレット

【図1】

